

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011459584 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1997-437491/199741

XRAM Acc No: C97-140536

XRPX Acc No: N97-363656

Production of zinc oxide thin film - using electrolyte containing nitrate ions, zinc ions and carbohydrate.

Patent Assignee: CANON KK (CANO )

Inventor: ARAO K; IWASAKI Y; KONDO T; NAKAGAWA K

Number of Countries: 010 Number of Patents: 009

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 794270	A1	19970910	EP 97301408	A	19970304	199741 B
JP 10140373	A	19980526	JP 96302576	A	19961114	199831
			JP 9721466	A	19961114	
JP 10195693	A	19980728	JP 9745670	A	19970228	199840
KR 97067954	A	19971013	KR 977430	A	19970306	199843
US 5804466	A	19980908	US 97811288	A	19970304	199843
EP 794270	B1	20000614	EP 97301408	A	19970304	200033
DE 69702277	E	20000720	DE 602277	A	19970304	200041
			EP 97301408	A	19970304	
CN 1168929	A	19971231	CN 97110926	A	19970306	200168
KR 294098	B	20010917	KR 977430	A	19970306	200231

Priority Applications (No Type Date): JP 96302576 A 19961114; JP 9648868 A 19960306; JP 9721466 A 19961114

Cited Patents: 1.Jnl.Ref; JP 8260175; US 5203986

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 794270	A1	E	30	C25D-009/08	
Designated States (Regional): CH DE FR GB IT LI					
JP 10140373	A		17	C23C-028/04	Div ex application JP 96302576
JP 10195693	A		25	C25D-009/08	
KR 97067954	A			H01L-031/04	
US 5804466	A			H01L-031/00	
EP 794270	B1	E		C25D-009/08	
Designated States (Regional): CH DE FR GB IT LI					
DE 69702277	E			C25D-009/08	Based on patent EP 794270
CN 1168929	A			C25D-003/00	
KR 294098	B			H01L-031/04	Previous Publ. patent KR 97067954

Abstract (Basic): EP 794270 A

A ZnO film is formed by applying a current between a conductive substrate and an electrode, immersed in an aqueous solution containing at least nitrate and zinc ions, and a carbohydrate. Also claimed is a semiconductor or photoelectric conversion device having a ZnO film on a substrate, the film composed of 1st and 2nd layers having fine and large crystal grain sizes respectively. The c axes of the crystals are oblique or perpendicular to the substrate.

USE - The 2nd film acts as an efficient reflection layer for collecting longer wavelength light, and also suppresses current overflow at the time of shunt.

ADVANTAGE - The film is stably produced, and has excellent adhesion to the substrate.

Dwg.1/8

Title Terms: PRODUCE; ZINC; OXIDE; THIN; FILM; ELECTROLYTIC; CONTAIN;

NITRATE; ION; ZINC; ION; CARBOHYDRATE

Derwent Class: L03; P42; U12

International Patent Class (Main): C23C-028/04; C25D-003/00; C25D-009/08;

13

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-140373

(43)公開日 平成10年(1998)5月26日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
C 2 3 C 28/04		C 2 3 C 28/04	
14/08		14/08	H
C 2 5 D 9/04		C 2 5 D 9/04	
H 0 1 L 21/203		H 0 1 L 21/203	S
31/04		31/04	A
		審査請求 未請求 請求項の数43	〇 L (全 17 頁)

(21)出願番号 特願平9-21466  
(62)分割の表示 特願平8-302576の分割  
(22)出願日 平成8年(1996)11月14日

(71)出願人 000001007  
キヤノン株式会社  
東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2 号

(72)発明者 荒尾 浩三  
東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2 号キヤノン株式会社内

(72)発明者 中川 克己  
東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2 号キヤノン株式会社内

(72)発明者 岩▲崎▼ 由希子  
東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2 号キヤノン株式会社内

(74)代理人 弁理士 丸島 健一

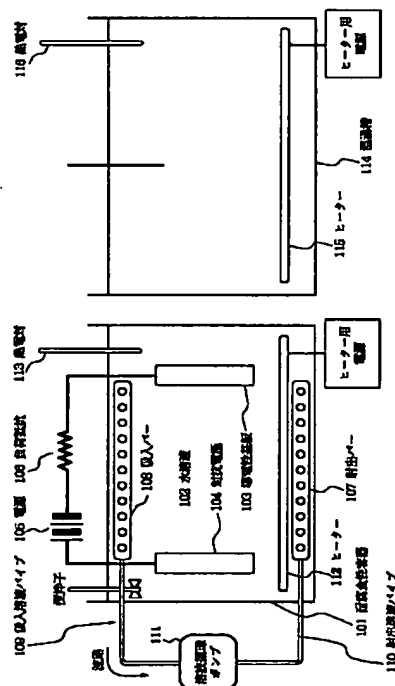
**最終頁に続く**

(54) 【発明の名称】 酸化亜鉛薄膜の製造方法、それを用いた半導体素子基板及び光起電力素子

(57) 【要約】

【課題】 電析による酸化亜鉛薄膜の形成を安定化し、かつ基板密着性に優れた製造方法を提供する。特に、光起電力素子の光閉じ込め層に適用するのに好適な酸化亜鉛薄膜とする。

【解決手段】 基体上にスパッタ法により第1の酸化亜鉛薄膜を形成する工程と、少なくとも硝酸イオン、亜鉛イオン、及び炭水化物を含有してなる水溶液に前記基体を浸漬し、該溶液中に浸漬された電極との間に通電することにより、第2の酸化亜鉛薄膜を前記第1の酸化亜鉛薄膜上に形成する工程とを有することを特徴とする酸化亜鉛薄膜の製造方法。



素子基板の製造方法。

【請求項33】 前記炭水化合物の水溶液中の濃度が0.001mol/lから1.0mol/lであることを特徴とする請求項30記載の半導体素子基板の製造方法。

【請求項34】 前記導電性基板がステンレス板、銅板、銅板、真鍮板、アルミニウム板から選ばれる一種であることを特徴とする請求項30記載の半導体素子基板の製造方法。

【請求項35】 前記電極が亜鉛電極であることを特徴とする請求項30記載の半導体素子基板の製造方法。

【請求項36】 前記水溶液の温度が50℃以上であることを特徴とする請求項30記載の半導体素子基板の製造方法。

【請求項37】 前記電流の電流密度が10mA/dm<sup>2</sup>から10A/dm<sup>2</sup>であることを特徴とする請求項30記載の半導体素子基板の製造方法。

【請求項38】 前記基体は、支持体上に金属層を形成したものであることを特徴とする請求項30記載の半導体素子基板の製造方法。

【請求項39】 前記金属層はアルミニウムであることを特徴とする請求項38記載の半導体素子基板の製造方法。

【請求項40】 前記支持体を蝕刻する工程を含むことを特徴とする請求項38記載の半導体素子基板の製造方法。

【請求項41】 前記支持体は、ガラス、セラミクス、又は樹脂であることを特徴とする請求項38記載の半導体素子基板の製造方法。

【請求項42】 前記導電性基板が長尺基板であることを特徴とする請求項30記載の半導体素子基板の製造方法。

【請求項43】 前記水溶液中に更に酸を含むことを特徴とする請求項30記載の半導体素子基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は酸化亜鉛薄膜の製造方法及びそれをを用いた光起電力素子に係わる。

【0002】

【従来の技術】従来より、光起電力素子は長波長における収集効率を改善するために、半導体層の裏面に反射層を設ける事が知られている。また、該金属層と半導体層との間に凹凸を有する透明導電層を設けることにより、反射光の光路長を伸ばす光閉込め効果や、シャント時に過大な電流が流れることを抑制する効果がある事が知られている。透明導電層にはスパッタ法で形成したZnOが広く用いられている。

【0003】例えば「29p-MF-22ステンレス基板上のa-SiGe太陽電池における光閉じ込め効果」(1990年秋季)第51回応用物理学会学術講演会講演予稿集p747、あるいは「P-1A-15a-SiC/a-Si/a-SiGe Multi-Bandgap Stacked So

lar Cells With Bandgap Profiling,"Sannomiya et al., Technical Digest of the International PVSEC-5, Kyoto, Japan, p381, 1990 には反射層と酸化亜鉛層とのコンビネーションにて、光閉じ込め効果による短絡電流の増大を達成したとしている。

【0004】一方、「Electrolyte Optimization for Cathodic Growth of Zinc Oxide Films" M. IZAKI and T. Omi J. Electrochem. Soc., Vol. 143, March 1996, L53や特開平8-217443などに、酸化亜鉛薄膜を亜鉛イオン及び硝酸イオンを含有する水溶液からの電解によって作成する方法が報告されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところが、前述のようにすでに開示された光閉じ込め層は、一般に抵抗加熱や電子ビームによる真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、CVD法などによって形成されている。このため、ターゲット材料などの作成工賃高いこと、真空プロセスが必要であること、真空装置の償却費の大きいこと、材料の利用効率が高くないこと、等の問題点がある。したがって、これらの技術を用いる光起電力素子のコストを極めて高いものとして、太陽電池を産業的に応用しようとする上で大きなバリアとなっている。

【0006】また、前記亜鉛イオン及び酢酸イオンを含有する水溶液からの電解によって形成された酸化亜鉛薄膜は安価に形成することが出来るが、以下の問題点を有している。

【0007】(1)特に、電流密度を上昇させたり、溶液の濃度を上げた場合に、堆積上にミクロンオーダーを超えるような針状や球状や樹脂状などの形状をした異常成長が生成しやすく、この酸化亜鉛薄膜を光起電力素子の一部として用いた場合には、これらの異常成長が光起電力素子のシャントパスを誘発する原因となると考えられる。

【0008】(2)酸化亜鉛結晶粒の大きさにばらつきが生じやすく、大面積化したときの均一性に問題があった。

【0009】(3)基体上への密着性が抵抗加熱や電子ビームによる真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、CVD法などによって形成されたものに対して劣っていた。

【0010】(4)平滑な膜厚をもった薄膜しか形成されず、光閉じ込め効果のある凸凹形状を備えた堆積膜については特に触れられていなかった。

【0011】(5)光起電力素子の反射層として好適に用いられるアルミニウムの上には前記電析による酸化亜鉛薄膜の形成方法は適用することができなかった。

【0012】本発明は、電析による酸化亜鉛薄膜の形成を安定化し、かつ基板密着性に優れた製造方法を提供するものである。とくに、光起電力素子の光閉じ込め層に

ち光閉じ込め効果の大きい第2の酸化亜鉛層との積層構造とすることが好ましい。このような酸化亜鉛層は基板への密着性と効果的な光閉じ込めを両立する事が出来る。

【0028】前記第一酸化亜鉛層の粒径は前記第二の酸化亜鉛層の粒径の1/10以下であることが望ましい。また、前記第一の酸化亜鉛層の配向性がc軸であり、前記第二の酸化亜鉛層の配向性が<101>軸を主とすることが望ましい。

【0029】結晶の配向性は硝酸亜鉛濃度によって制御することが出来る。硝酸亜鉛濃度が0.1mol/lの場合には、c軸が傾き六方片が立ち上がった形で配向し、0.025mol/l以下の場合には、c軸が基板に垂直に成膜される。

【0030】電析による酸化亜鉛薄膜の形成の前に、スパッタ法によって形成する酸化亜鉛薄膜の膜厚は電析が可能になる程度でできるだけ薄くすることが望ましい。これにより電析による成膜の経済的效果を生かすことができる。

【0031】

【発明の実施の形態】

#### 酸化亜鉛薄膜の製造方法

図1に本発明の酸化亜鉛薄膜の形成装置の一例を示す。

【0032】101は耐腐食容器であり、硝酸イオンと亜鉛イオンおよび炭水化物を含んでなる水溶液102が保持される。所望の酸化亜鉛膜を得るためには、硝酸イオン、亜鉛イオンの濃度はそれぞれ0.001mol/lから1.0mol/lの範囲にあることが望ましく、より望ましくは0.01mol/lから0.5mol/lの範囲にあることが望ましく、最適には0.1mol/lから0.25mol/lの範囲にあることが望ましい。

【0033】硝酸イオン、亜鉛イオンの供給源としては、特に限定するものではなく、両方のイオンの供給源である硝酸亜鉛でもよいし、硝酸イオンの供給源である硝酸アンモニウムなどの水溶性の硝酸塩と、亜鉛イオンの供給源である硫酸亜鉛などの亜鉛塩の混合物であってもよい。

【0034】また炭水化物の種類は特に制限されるものではないが、グルコース(ブドウ糖)、フルクトース(果糖)などの単糖類、マルトース(麦芽糖)、サッカロース(ショ糖)などの二糖類、デキストリン、デンプンなどの多糖類などや、これらを混合したものを用いることができる。

【0035】水溶液中の炭水化物の量は、異常成長がなく、均一性及び密着性に優れた酸化亜鉛薄膜を得るためには、0.001g/lから300g/lの範囲にあることが望ましく、より望ましくは0.005g/lから100g/lの範囲にあることが望ましく、最適には0.01g/lから60g/lの範囲にあることが望ましい。

【0036】103は導電性の基体であって、陰極とされ

ている。104は対向電極であり、液相堆積される金属である亜鉛のほか、白金、炭素などを用いることができる。また、対向電極104は陽極とされる。陰極である基体103と陽極である対向電極104は、負荷抵抗106を経て電源105に接続されており、ほぼ一定の電流を流すようにされている。所望の酸化亜鉛膜を得るためには、電流密度が10mA/dmから10A/dmの範囲にあることが望ましい。

【0037】また、溶液を攪拌して層形成ムラを減らし、層形成速度を上げて効率化を図るために、溶液吸入口を複数もった吸入バー108、同様に溶液射出口を複数もった射出バー107、溶液循環ポンプ111、溶液吸入バー108と溶液循環ポンプ111を接続する吸入溶液パイプ109、溶液射出バー107と溶液循環ポンプ111を接続する射出溶液パイプ110とからなる溶液循環系を用いている。小規模な装置にあつては、このような溶液循環系のかわりに、磁気攪拌子を用いることができる。

【0038】また、ヒーター112と熱電対113を用いて、温度をモニターしながら水溶液の温度制御を行う。所望の酸化亜鉛膜を得るためには水溶液の液温が50℃以上であることが望ましい。

【0039】第1の酸化亜鉛膜の堆積後、条件を変えて、引き続いて第2の酸化亜鉛膜を堆積してもよい。

【0040】酸化亜鉛薄膜を作成する前に基体103を加熱させるために温湯槽114に基体を浸漬しておいてもよい。湯温槽114には、ヒーター115と熱電対116を用いて温度調整されたお湯が入っており、基体103を加熱できるようにになっている。

#### 【0041】連続形成装置

図2の装置は可とう性(柔軟性)を有する長尺シート状の導電性基体201の表面上に酸化亜鉛層を水溶液中から連続的に形成することのできる装置である。

【0042】導電性基体201の裏面には、酸化亜鉛膜の堆積を防ぐための絶縁テープ(不図示)が貼ってある。202は導電性基体201をロール状に巻きつけた送り出しロール、203は該導電性基体を巻き取る巻き取りロールで、導電性基体は多くの搬送ロール204を介して巻き取りロール203に巻き取られていく。各ロールの直径は基板の塑性変形を防止するために導電性基体の材質に応じて決定する必要がある。

【0043】205は導電性基体を加熱するための温湯槽で、ごみを除去するフィルターを内蔵する循環系206が接続され、温湯槽内部にはヒーター207がある。

【0044】208は酸化亜鉛層を形成する液相堆積槽で、同じくごみを除去するフィルターを内蔵する循環系209が接続され、液相堆積槽内部には亜鉛電極210、ヒーター211があり、外部には定電流電源212が接続されている。循環装置209は溶液濃度を監視し、随時溶液を追加するシステムを持っている。

【0045】213は洗浄槽で、同じくごみを除去するフ

0~450℃、内圧は0.5~30mTorr、マイクロ波パワーは0.01~1W/cm<sup>3</sup>、マイクロ波の周波数は0.1~10GHz、堆積速度は、0.05~20nm/secが好ましい範囲として挙げられる。

【0061】RF-CVD法の場合、RF高周波の周波数は、0.1~100MHz、堆積室内の基板温度は、100~350℃、内圧は、0.1~10Torr、RFパワーは、0.001~0.5W/cm<sup>3</sup>、堆積速度は、0.01~3nm/secが好適な条件として挙げられる。

【0062】本発明の光起電力装置に好適なIV族及びIV族合金系非晶質半導体層の堆積に適した原料ガスは、SiH<sub>4</sub>、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>等のシリコン原子を含有したガス化し得る化合物、GeH<sub>4</sub>等のゲルマニウム原子を含有したガス化し得る化合物を主とする。

【0063】さらに、炭素、窒素、酸素等を含有したガス化し得る化合物を併用してもよい。

【0064】p型層とするためのドーパントガスとしてはB<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、BF<sub>3</sub>等が用いられる。

【0065】n型層とするためのドーパントガスとしてはPH<sub>3</sub>、PF<sub>3</sub>等が用いられる。

【0066】特に微結晶あるいは多結晶半導体やSiC等の光吸収の少ないバンドギャップの広い層を堆積する場合は水素ガスによる原料ガスの希釈率を高くし、マイクロ波パワー、あるいはRFパワーは比較的高いパワーを導入するのが好ましい。

【0067】(透明電極)透明電極107はその膜厚を適当に設定することにより反射防止膜の役割をかねることが出来る。

【0068】透明電極107はITO、ZnO、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の材料を、蒸着、CVD、スプレー、スピノン、浸漬などの方法を用いて形成される。これらの化合物に導電率を変化させる物質を含有してもよい。

【0069】(集電電極)集電電極108は集電効率を向上させるために設けられる。その製造方法として、マスクを用いてスパッタによって電極パターンの金属を形成する方法や、導電性ペーストあるいは半田ペーストを印刷する方法、金属線を導電性ペーストで固着する方法などがある。

【0070】なお、必要に応じて光起電力素子100の両面に保護層を形成することがある。同時に銅板等の補強材を併用してもよい。

【0071】

【実施例】

#### 酸化亜鉛膜の作成例

溶液循環系を省略した図1に示される装置を用いた。負側の電極103としては、厚さ0.12ミリのステンレス430BAに、銅を2000Åスパッタしたものを用い裏面をテープで覆い、正側の電極104としては厚さ1ミリの4-Nの亜鉛を使用した。

【0072】溶液は硝酸亜鉛の水溶液とし、100ml

に2gの割合でサッカロースを加えた。硝酸亜鉛濃度は0.1M/lから0.0025M/lに変えた。液温は、室温から85℃まで変え、印加電流は、0.3~100mA/cm<sup>2</sup>(0.03~10A/dm<sup>2</sup>)の範囲で変化させた。溶液循環系を省略したかわりに、液は磁気攪拌子にて常時攪拌した。

【0073】(実施例1-1)印加電流密度を約1mA/cm<sup>2</sup>で一定とし、溶液の硝酸亜鉛濃度を0.1M/l、0.025M/l、0.01M/l、0.0025M/l、に対して、液温を室温から85℃程度まで変化させて、成膜を行った。成膜された膜は、液温が60℃以上の場合、X線回析装置にて六方晶の酸化亜鉛であることが同定され、その結晶粒径をSEMにて観察したところ、図4で示されるような結果であった。60℃より液温が低いと、金属亜鉛の析出も起こり、一定サイズの酸化亜鉛は観察されなくなった。さらに、液温が60℃以上の場合、結晶粒の配向性をX線回析から評価すると、硝酸亜鉛濃度を0.1M/lの場合には、c軸が傾き六方片が立ち上がった形で配向し、0.025M/l以下の場合には、c軸が基体に垂直に成膜されていることが判った。

【0074】(実施例1-2)次に、温度を65℃で一定とし、溶液の硝酸亜鉛濃度を0.1M/l、0.025M/l、0.01M/lに対して、印加電流密度を約0.5mA/cm<sup>2</sup>~約100mA/cm<sup>2</sup>で変化させて、成膜を行った。堆積速度を印加電流密度の依存性としてプロットしたのが図5である。いずれの濃度でも、印加電流密度が5mA/cm<sup>2</sup>程度までは、ほぼ直線的に堆積速度が増加している。印加電流密度が5mA/cm<sup>2</sup>を越えると堆積速度が下がると共に、SEM像観察によると異常成長が見られ、酸化亜鉛ではなく金属亜鉛の析出がみられたが、攪拌によりこれを防ぐことは可能である。攪拌により少なくとも1から100mA/cm<sup>2</sup>の範囲で良好な堆積が可能であった。つまり溶液系からの成長エージェントの補給が反応を律速していることが判る。ここでも、成膜速度によらず、溶液の硝酸亜鉛濃度が0.1M/lの時にはc軸が傾いて配向し、0.025M/lおよび0.01M/lの時にはc軸配向となって結晶粒が成長していることが見いだされた。

【0075】0.1M/lの時のc軸が傾いて配向しているサンプルからのX線回析パターンを図6に、0.025M/lの時のc軸配向となって結晶粒が成長しているサンプルからのX線回析パターンを図7に、それぞれ示す。下地基板の影響は補正してある。SEM像の違いも明確であって、図6のX線回析パターンを示すサンプルは、六角の結晶片総てが立ち上がったモルフォロジーを示す一方、図7のX線回析パターンを示すサンプルは、六角の結晶片の上面だけが面内に観察される。温度の変化は、粒径を変えるのみで、このSEM像の見えかたの違いとはならない。

導電性基体上に、表1の条件に示すようにグルコースを含有した硝酸イオンと亜鉛イオンを含む水溶液を用いて透明導電層ZnOを2.0 $\mu$ mの厚さで作成した。

【0090】半導体層は第1のn型ドーパ層 a-Si:H:P/第1のi層 a-SiGe:H/第1のp型ドーパ層

$\mu$ c-Si:H:B/第2のn型ドーパ層 a-Si:H:P/第2のi層 a-SiGe:H/第2のp型ドーパ層

$\mu$ c-Si:H:B/第3のn型ドーパ層 a-Si:H:P/第3のi層 a-Si:H/第3のp型ドーパ層

$\mu$ c-Si:H:Bといった構成のものをプラズマCVD法で作成した。透明導電層ITOは通常のスパッタ法、集電電極Crは通常の高真空蒸着法で作成した。透明導電層ITOは、マスキングによって半導体層の上に1cm<sup>2</sup>の面積をもった円形状に計100個作成してサブセルとし、それぞれのサブセル上に集電電極を作成した。

【0091】(比較例1)透明導電層ZnOを表2に示す条件で作成した以外は、実施例3と同様に、半導体層にpin接合を3つ有する図3の太陽電池を作成した。実施例3と同様に、透明導電層ITOは、マスキングによって図3に示すように半導体層の上に1cm<sup>2</sup>の面積をもった円形状に計100個作成しサブセルとし、それぞれのサブセル上に集電電極を作成した。

【0092】実施例3の太陽電池と比較例1の太陽電池の太陽電池特性をソーラーシミュレーター(AM1.5、100mW/cm<sup>2</sup>、表面温度25℃)を用いて測定した。同時にシャント抵抗(Rsh)を測定してリーク電流の発生の程度を評価した。シャント抵抗については、実用に耐えうるための基準を設け、その基準を上回ったものを良品とみなし、良品率から酸化亜鉛薄膜の異常成長の発生度を評価した。また、良品と判断されたサブセルの太陽電池特性を調べ、光変換効率の標準偏差からそのばらつき具合を調べ、酸化亜鉛薄膜の均一性として評価した。また、H<sub>2</sub>試験(高温高湿試験)を行なった太陽電池を基盤目テープ法を用いて密着性を評価した。H<sub>2</sub>試験は、それぞれの太陽電池を環境試験箱に投入し、温度85℃、湿度85%の状態では100時間保持する方法で行なった。基盤目テープ法は、環境試験箱から取り出した太陽電池を1mmのすきま間隔にカッターナイフで支持体に達する切り傷を基盤目状につけ、この基盤目の上に粘着テープを張り、はがしたあとの膜の付着状態を目視によって観察する方法で行なった。

【0093】その結果、実施例3の太陽電池は比較例1の太陽電池に比べて良品率、良品サブセルの光変換効率の標準偏差、基盤目テープ法による密着性試験とも優れていたが、とくに良品サブセルの光変換効率の標準偏差は比較例1の1/5と小さかった。

【0094】(実施例4)実施例3におけるグルコースをサッカロースに変えたほかは実施例3と同様にして太陽電池を作成した。条件を表3に示す。

【0095】その結果、実施例4の太陽電池は比較例1の

太陽電池に比べて良品率、良品サブセルの光変換効率の標準偏差、基盤目テープ法による密着性試験とも優れていたが、とくに良品率は100%であった。

【0096】(実施例5)実施例3におけるグルコースをデキストリンに変えたほかは実施例3と同様にして太陽電池を作成した。条件を表4に示す。

【0097】その結果、実施例5の太陽電池は比較例1の太陽電池に比べて良品率、良品サブセルの光変換効率の標準偏差、基盤目テープ法による密着性試験とも優れていたが、とくに基盤目テープ法による密着性試験が優れていた。

【0098】(実施例6)実施例3におけるグルコースをグルコース、サッカロース、及びデキストリンの混合物に変えたほかは実施例3と同様にして太陽電池を作成した。条件を表5に示す。

【0099】その結果、実施例6の太陽電池は比較例1の太陽電池に比べて良品率、良品サブセルの光変換効率の標準偏差、基盤目テープ法による密着性試験とも優れていた。

【0100】(実施例7)実施例6における硝酸イオン濃度を2倍にした他は実施例6と同様に光起電力素子を作成した。条件を表6に示す。

【0101】その結果、実施例7の太陽電池は比較例1の太陽電池に比べて良品率、良品サブセルの光変換効率の標準偏差、基盤目テープ法による密着性試験とも優れていた。

【0102】(実施例8)図1の装置を用いて表7に示す条件でNESAガラス上にZnOを2.0 $\mu$ mの厚さで堆積させたサンプルを作成した。サンプルは表7に示した温度ごとに6種類作成した。サンプルの透過率をスペクトロメーターで測定し、800nmの透過率の値を比較したところ、水溶液温度が50℃以上の5サンプルはほぼ同様な透過率を示したが、水溶液温度が40℃のサンプルは50℃以上のサンプルに対して10%低い透過率を示した。

【0103】続いて実施例3と同様に光起電力素子を作成した。

【0104】実施例8の太陽電池の太陽電池特性をソーラーシミュレーター(AM1.5、100mW/cm<sup>2</sup>、表面温度25℃)を用いて測定した。その結果、水溶液温度が50℃以上の5つの太陽電池は、ほぼ同様な光変換効率を示したが、水溶液温度が40℃の太陽電池は50℃以上の太陽電池に対して10%低い光変換効率を示した。

【0105】以上のことから、硝酸イオンと亜鉛イオンと炭水化物を含有してなる水溶液の温度が50℃以上で優れた光起電力素子ができることがわかった。

【0106】(実施例9)図1の装置を用いて表8に示す条件でNESAガラス上にZnOを2 $\mu$ mの厚さで堆積させたサンプルを作成した。サンプルは表8に示した電流密度ごとに6種類作成した。サンプルの透過率をスペクトロメーターで測定し、800nmの透過率の値を比較したところ、

洗槽810に搬送される。水洗シャワー808と811にて水洗が十分に行われる。水量は最低毎分2リットルあることが好ましい。

【0130】次に支持体ロールは、搬送ローラー812を経て、酸性蝕刻浴槽815に搬送される。ここで、フッ酸および硝酸による支持体803の蝕刻が行われる。用いる酸性蝕刻浴814は、硝酸5に対してフッ酸（46%フッ化水素酸、以下同様）3、酢酸1を混合したものである。温度は室温とする。この蝕刻によりこの後に形成される金属層が支持体により密着する効果がある。また、蝕刻による凹凸が後で形成される酸化亜鉛薄膜の凹凸形成に効果的な役割を果たす。これによりより効果的な光閉込め効果を有する光起電力素子とすることが出来る。

【0131】さらに脱脂浴後の水洗浴と同様の水洗浴槽819に搬送される。次工程の金属層形成浴がアルカリ性であるから、弱アルカリのシャワーとすることも可能である。

【0132】支持体ロール803は搬送ローラー821、822を経て、金属層形成浴槽826にて金属層を形成する。金属形成浴825は、水1リットル中に、ピロ燐酸銅80g、ピロ燐酸カリウム300g、アンモニア水（比重0.88）6ml、硝酸カリウム10gからなる。液温は、50℃～60℃で制御する。pHは8.2～8.8の範囲に入るようにする。陽極824には銅板を用いる。本装置にては支持体ロール803が接地電位とされているので、陽極の銅板での電流を読んで層形成を制御する。本例では電流密度3A/dm<sup>2</sup>とした。また、層形成速度は60Å/sであり、金属形成浴中で形成された金属層802の層厚は4000Åであった。

【0133】その後、水洗槽833で水洗されたのち、支持体ロール803は搬送ローラー835、836を経て、第一の酸化亜鉛層形成浴槽840に搬送され、第一の酸化亜鉛層103が形成される。透明導電性層形成浴839は、水1リットル中に硝酸亜鉛・6水塩1g、サッカロース20gを含んでなり、85℃の温度に保たれる。pHは5.9から6.4に保持される。対向電極838は表面をバフ研磨した亜鉛が用いられる。この亜鉛対向電極に流す電流密度は2A/dm<sup>2</sup>とした。また、層形成速度は100Å/sであり、第一の酸化亜鉛層103の層厚は1μmであった。

【0134】その後、水洗槽847で水洗されたのち、支持体ロール803は搬送ローラー849、850を経て、第二の酸化亜鉛層形成浴槽854に搬送され、第二の酸化亜鉛層104が形成される。第二の酸化亜鉛層形成浴839は、水1リットル中に硝酸亜鉛・6水塩30g、サッカロース20gを含んでなり、75℃の温度に保たれる。pHは5.2から5.8に保持される。対向電極852は表面バフ研磨した亜鉛が用いられる。この亜鉛対向電極に流す電流密度は2A/dm<sup>2</sup>とした。ま

た、層形成速度は100Å/sであり、第二の酸化亜鉛層形成浴中で形成された、第二の酸化亜鉛層104の層厚は1μmであった。

【0135】さらに、支持体ロール803は水洗槽861に送られて水洗される。

【0136】しかるのち支持体ロール803は搬送ローラー863を経て乾燥炉864に送られる。乾燥炉864は温風ノズル865と赤外線ヒーター866からなっており、温風は流水も同時に行う。温風ノズル865からの温風は150℃で制御し、赤外線ヒーター866は200℃で制御した。最後に巻き取りローラー802によって巻き取られる。

【0137】支持体ロールのプロセススピードは20cm/minとした。支持体ロールにかかわっている張力は10kgとした。張力は巻き取りローラー802に組み込まれた不図示の張力調整クラッチによって制御される。

【0138】金属層形成浴槽826は空気攪拌とし、第一の酸化亜鉛層形成浴槽840及び第二の酸化亜鉛層形成浴槽854は機械攪拌とした。また、いずれも、ガラス電極を用いた温度補正を内蔵したpH計にて常時浴のpHモニターし、金属層形成浴槽826ではアンモニアを追加し、第一の酸化亜鉛層形成浴槽840及び第二の酸化亜鉛層形成浴槽854では適宜硝酸亜鉛を追加して浴のpHを制御した。

【0139】その後、roll to roll装置で光起電力素子を作成した。

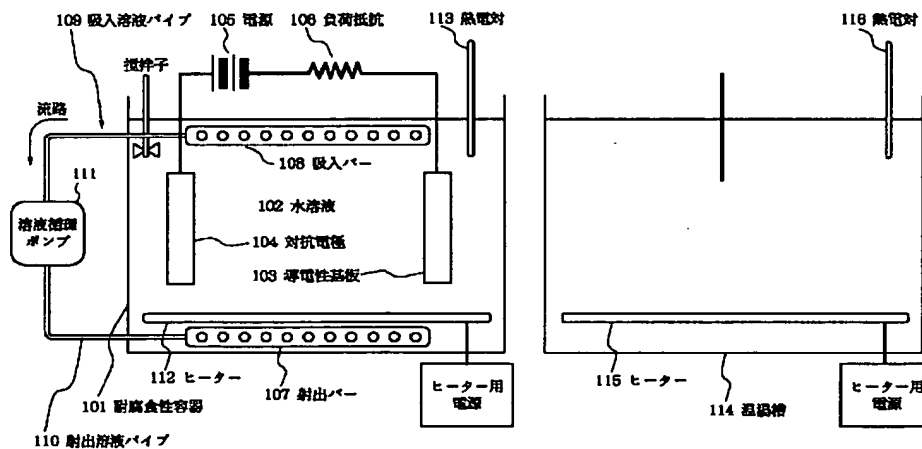
【0140】本実施例においては、金属形成浴625として、水1リットル中に、ピロ燐酸銅80g、ピロ燐酸カリウム300g、アンモニア水（比重0.88）6ml、硝酸カリウム10gからなる水溶液を選んだが、ピロ燐酸銅は60～110g、ピロ燐酸カリウムは100～500g、アンモニア水は1～10ml、硝酸カリウムは5～20gの範囲で使用できる。ピロ燐酸カリウムは、成膜される銅の凹凸に寄与し、多く入ると凹凸性が抑制される。また過剰なピロ燐酸カリウムは、オルソ燐酸の生成が起こり、電流密度の減少を招く。硝酸カリウムもアンモニア水も少ないと凹凸制が増大に寄与する。密着性の点からはある程度の存在が好ましい。

【0141】本実施例においては、第一の酸化亜鉛層形成839は、水1リットル中に硝酸亜鉛・6水塩1g、サッカロース20gを含んでなる水溶液を選んだが、硝酸亜鉛・6水塩は0.1g～80g、サッカロースを3g～100g、さらに硝酸を50mlを上限として加えることもできるし、また、pHの管理を容易にする目的で酢酸を3～20ml加えてもよい。

【0142】本実施例においては、第二の酸化亜鉛層形成浴853は、水1リットル中に硝酸亜鉛・6水塩30g、サッカロース20gを含んでなる水溶液を選んだが、硝酸亜鉛・6水塩は1g～80g、サッカロースを

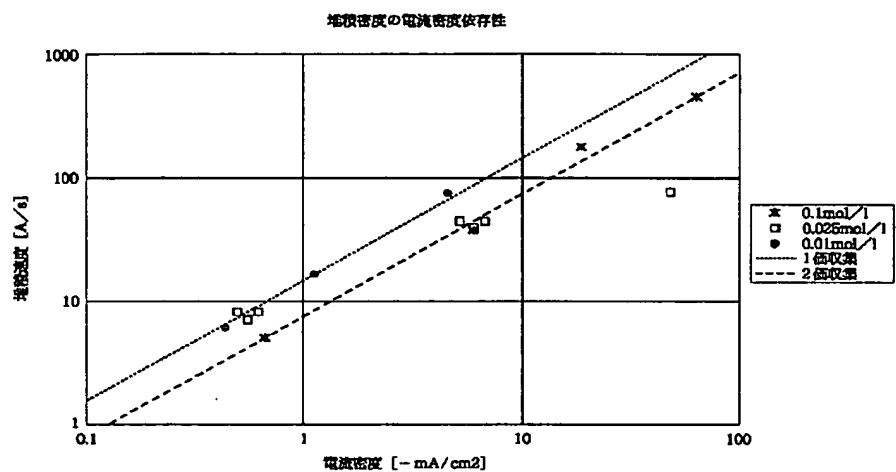
- 206 循環系  
 207 ヒーター  
 208 液相堆積槽  
 209 循環系  
 210 亜鉛電極  
 211 ヒーター  
 211 定電流電源  
 213 洗浄槽  
 214 循環系  
 215 乾燥室  
 301 導電性基体  
 301-1 支持体  
 301-2 金属層  
 301-3 透明導電層  
 302 酸化亜鉛層  
 303 半導体層  
 304 透明導電層  
 305 集電電極  
 801 送り出しローラー  
 802 送り取りローラー  
 803 支持体ロール  
 804、807、809、812、813、816、818、821、822、823、829、830、832、835、836、837、843、844、846、849、850、851、857、858、860、863 搬送ローラー  
 805 脱脂浴  
 806 脱脂浴槽  
 808、811、817、820、831、834、845、848、859、862 水洗シャワー  
 810、819、833、847、861 水洗槽  
 814 酸性蝕刻浴  
 815 酸性蝕刻浴槽  
 824 陽極  
 825 金属形成浴  
 826 金属形成浴槽  
 827、841、855 電線  
 828、842、856 電源  
 838、852 対向電極  
 839 第一の酸化亜鉛層形成浴  
 840 第一の酸化亜鉛層形成浴槽  
 853 第二の酸化亜鉛層形成浴  
 854 第二の酸化亜鉛層形成浴槽  
 864 乾燥炉  
 865 温風ノズル  
 866 赤外線ヒーター

【図1】





【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 近藤 隆治  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ  
ン株式会社内